

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05230

研究課題名（和文）太陽光水素製造用の新しい無機アップコンバージョン材料の開発

研究課題名（英文）Development of new inorganic up-conversion materials for solar hydrogen production

研究代表者

佐俣 博章（Samata, Hiroaki）

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：90265554

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、複数の元素で構成される多元系無機化合物を対象として、長波長光から短波長光を作り出す新しいアップコンバージョン蛍光体の開発を目指した。そのために、さまざま手法で実際に物質を合成し、得られた試料の原子配列や光学的性質の評価と解析を行った。
その結果、対象物質に対して適切なイオンを共添加することが、赤外光から可視光を生成するなどの波長変換特性の大幅な改善を可能にするとともに、利用できる光の波長域の拡張を可能にするなどの研究成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、将来的に太陽光から効率よく紫外光を生成するために必要となる有益な材料設計の指針となる。水素エネルギーは使用時に二酸化炭素を排出しないが、製造時には一般的に二酸化炭素の排出が伴う。本研究で得られたような学術的な成果の積み重ねが、製造過程で二酸化炭素を排出しない、太陽光と光触媒を利用した水分解による水素製造を可能にし、将来的なカーボンニュートラルの実現に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to develop new up-conversion phosphors that produce short-wavelength light from long-wavelength light using inorganic compounds composed of multiple elements. To achieve this objective, we synthesized materials using various methods and evaluated and analyzed the atomic arrangements and optical properties of the samples.

As a result, we found that co-adding appropriate ions to the target material significantly improves wavelength conversion properties, such as the generation of visible light from infrared light, and expands the wavelength range of available light.

研究分野：固体物性工学

キーワード：無機化合物 多元系酸化物 液相中合成 波長変換 アップコンバージョン 光物性

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の排出量と吸収量の差し引きをゼロにするカーボンニュートラルの実現にとって、利用時に二酸化炭素を排出しない水素エネルギーの利用は重要な役割を果たすと考えられる。そのために必要となる水素製造では、通常化石燃料が使用される。一方、二酸化炭素を排出しない水素製造手法として、太陽光発電などの再生可能エネルギーによって生み出される電力を利用した水分解があるが、将来的には、太陽光を光のまま直接利用した光触媒を用いた水分解による水素製造が重要な基盤技術になると考えられる。

しかし、光触媒を用いた水分解においては、可視光では高効率な水素製造が行えない。効率を上げるためには、可視光に比べて光子一つ当たりのエネルギーが高い、紫外光の利用が必要となる。しかしながら、紫外光は太陽光中の含有量が少ない。そのため、波長変換によって太陽光に多く含まれる可視光を紫外光に変えてから利用すれば、より高効率に水素製造が可能となる。この長波長光から短波長光への光子のエネルギーの上方変換としてアップコンバージョン (UC) があるが、これまでに開発された材料はその変換効率が低いいため、より高い変換効率を持つ新材料の開発が重要な技術的課題となっている。

また、利用時の太陽光照射による温度上昇と長期間の使用を考慮すると、化学的安定性が高い無機材料の利用が応用上有利となる。さらに、希土類イオンを含んだ蛍光体では、イオンの電子状態を利用し、複数の光子を用いた UC が可能となる。しかしながら、その変換効率が著しく低いことが問題となっており、より高効率な材料開発のための設計指針を得ることが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、太陽光と光触媒を用いた水分解による水素製造システムでの利用を前提として、熱的・化学的安定性が高いために温度上昇や吸湿による特性の悪化が起こりにくく、高濃度の希土類イオンの含有性が期待できる無機化合物をホストとした材料系において、単一光子のエネルギーが低い長波長光から、エネルギーの高い短波長光への UC を発現する新しい材料の開発を目指した。そのために、実際に材料を合成し、その特性評価・解析をとおして、より優れた特性を有する新材料設計のための指針を得ることを目指した。

3. 研究の方法

材料に機能を付与する役割を果たす賦活剤を添加するホスト材料として、本研究では後述するさまざまな多元系無機化合物を利用した。また、材料の波長変換特性は、使用するホスト材料だけでなく、そこに添加するイオンの種類と比率、置換される結晶学的サイトに依存して大きく変化する。そこで、さまざまなイオンを幅広い組成範囲で共添加した試料を合成した。

これらの試料は、固相反応法、水熱法、ゾルゲル法、フラックス法などを用いて合成した。ここで、固相反応法とは、複数の異なる組成の固相原料を接触させた状態で原子を拡散、反応させることで原料とは異なる組成の固体を得る手法である。秤量した原料を混合した後、電気炉などで熱処理するなど、比較的容易に多成分からなる無機化合物の合成が可能になる。水熱法は、高温高压の水溶液中で物質を合成する手法であり、通常の固相反応に比べて、比較的低温での合成が可能となる。ゾルゲル法は、固体微粒子が液体中に分散したコロイド状の溶液を凝固させてから固体を合成する手法で、均一な化学組成と微細構造を持つ試料が得られる。フラックス法は、フラックス (溶媒) を用いて物質を結晶化させる手法で、低融点のフラックスを使用することで、比較的低温で複雑な化学組成を持つ材料の合成が可能になる。これらの合成手法のうち、特に、合成過程で液相状態を経る手法は、本研究で必要となる微量な賦活剤の均一な分散に対して有効で、組成勾配の少ない試料の合成を可能とする。それぞれの合成法で利点が異なり、材料系によって使用する合成法を適切に選択した上で、合成条件の最適化を行った。

得られた試料の結晶学的性質は、粉末 X 線回折のデータを用いたリートベルト法によるシミュレーション解析により決定した。ここで、粉末 X 線回折とは、粉末状にした試料に X 線を照射し、その際に生じる回折現象を利用して、物質内部の原子配列などの結晶構造を評価する手法である。また、リートベルト法とは、粉末 X 線回折などによって得られる回折パターンを、結晶構造やピーク形状などに関するパラメータを使って計算される回折パターンを用いてフィッティングすることで、試料の結晶構造を精密化する手法である。

試料の光学的性質は、蛍光特性の評価を基本とし、評価内容に合わせたさまざまな光源を用いて、励起光照射下における発光スペクトルを計測した。ここで、蛍光スペクトルとは、物質が光を吸収した後に放出する光の波長および強度を計測したものであり、物質が特定の波長の光を吸収し、励起状態に移行した後、そのエネルギーを放出し基底状態に戻る際に発する光強度の波長依存性を示すものである。本研究では、特に UC 発光特性を中心に評価した。

4. 研究成果

本研究では、ホスト化合物として、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{1+x}\text{ZnO}_{3.5+x/2}$ 、 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$)、 $\text{Na}_5\text{R}_4(\text{SiO}_4)_4\text{F}$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}$)、 Gd_2SiO_5 、 Gd_2MoO_6 、 $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ など、多くの多元系無機化合物を対象と

して研究を行った。その一例として、図1は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{1+x}\text{ZnO}_{3.5+x/2}:\text{Bi}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の粉末 X 線回折データを利用したリートベルト解析結果である。これらは、化学式中に示した置換量 x を -0.2 から 0.3 の範囲で変化させた 6 つの試料の測定結果で、左図の横軸は回折角 2θ 、縦軸は回折強度を表している。図中の黒丸は実験結果、赤の実線は原子配列やピーク形状などに関するパラメータを使って計算した結果、青の実線は、実験結果と計算結果の差を表している。右図は、左図の一部の拡大図で、イオン半径の小さい Sr^{2+} (0.088 nm) をイオン半径の大きい La^{3+} (0.139 nm) で置換した結果、 x の増加に伴う格子拡張により、回折ピーク (回折指数 110 に対応) が系統的に低角度側にシフトしていることが分かる。このようなわずかの格子変化を解析しているのが左図のリートベルト解析結果で、6 つの結果全てにおいて、実験結果と計算結果の差を表す青の実線がほぼ平坦であることから、計算に用いた原子配列の仮定が正しく、目的の物質の回折角以外に回折ピークが観測されていないことから、不純物相を含まず、目的の結晶構造を持つ単相試料が得られていることがわかることになる。同様の解析を全試料に対して行い、単相試料が得られた場合は、全試料に対して後述の光学的評価・解析を行った。

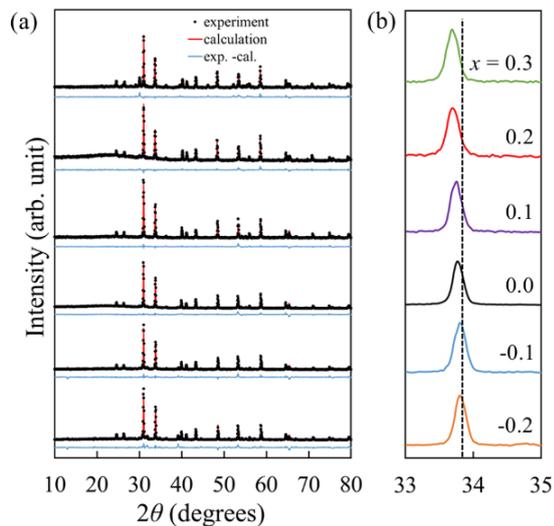


図1 リートベルト解析結果の例

図2は、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}$ (2%), Er^{3+} (1%), Na^+ ($x\%$) ($0 \leq x \leq 9$) に波長 980 nm の赤外レーザー光を照射した際の蛍光スペクトルである。本系において、 Yb^{3+} は励起光を吸収する増感剤として、 Er^{3+} は増感剤から受け取ったエネルギーを空間に光子として放出する発光中心として機能している。励起光として赤外光を照射し、可視光領域において発光が観測されていることから、UCが発現していることがわかる。この UC 発光強度は、第三の添加イオンである Na^+ の添加量によって大きく変化した。挿入図は、 Na^+ の添加量と、各波長域における積分強度の添加量依存性であり、いずれの波長域においても、 Na^+ の添加量の増加に伴い発光強度が増大し、イオン添加による大きな特性改善効果が認められた。

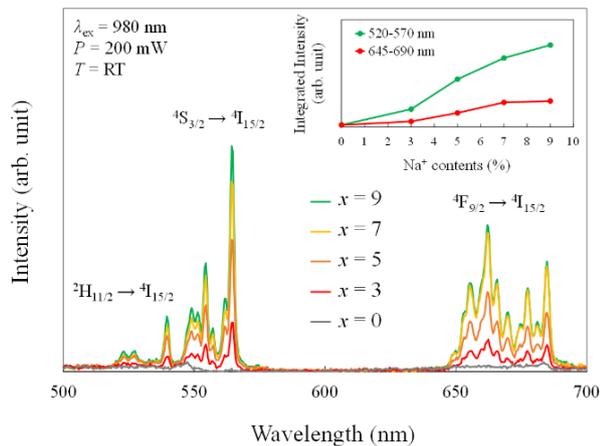


図2 発光スペクトルと発光強度の組成依存性

これと同様の結果が Gd_2SiO_5 を宿主材料として、 Li^+ または Zn^{2+} を添加した系でも得られており、適切な第三イオンの添加が、ある種の多元系無機化合物の UC 特性の改善に有効であることが示された。これはイオンの添加によって、賦活剤である増感剤や発光中心の対称性が低下したことによるものと考えられる。

次に、第三イオンの共添加による励起光波長域の拡張の例として、 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ を宿主材料とし、 Yb^{3+} と Ho^{3+} を共添加した試料の特性を示す。図3は、第三イオンとして Nd^{3+} を共添加し、その添加量を変化させた試料の波長 980 nm の励起光下の蛍光スペクトルの測定結果である。試料は、可視光領域において Ho^{3+} 特有の発光を示した。挿入図は、 Nd^{3+} が 4.0% 含まれる試料の UC 発光強度の励起光出力依存性で、2 光子による UC が発現していると考えられる。 Nd^{3+} の添加割合が増えると、本系においては、 Yb^{3+} から Nd^{3+} へのエネルギー伝達により、 Ho^{3+} の発光強度が大きく低下し、 Nd^{3+} が Ho^{3+} に対して消光機能を果たすことがわかった。ここで、 Nd^{3+} が適量含まれる試料に対し波長 808 nm の励起光を照射すると、980 nm と同様の波長域で UC 発光が観測された。 Yb^{3+} または Nd^{3+} を添加していない試料で

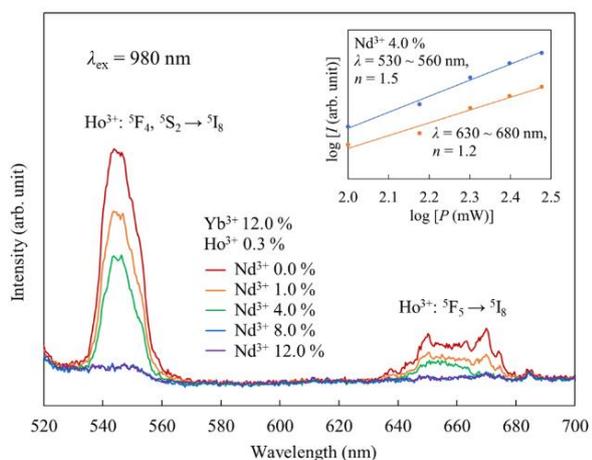


図3 発光スペクトルと発光強度の出力依存性

は、全く UC 発光が観測されず、適切なイオンの共添加が、励起波長域の拡張に対しても有効であることが示された。

さらに、 $\text{Na}_5\text{Gd}_4(\text{SiO}_4)_4\text{F}$ をホストとした材料系においては、第三のイオンとして適切なアルカリ土類金属イオンを添加することにより、UC 発光時の特定の波長域の発光を抑制すること、すなわち UC 発光色の制御が可能になることを見いだした。

本研究では、さまざまなホスト化合物を用いて、実際に試料を合成した上で、その UC 発光特性の評価・解析を行った。一部の試料において、紫外光発光が観測されているものの、その発光強度は著しく低く、現状開発されている材料系では実用化が難しいと言える。しかし、種々の多元系無機化合物をホストとして複数のランタノイドイオンを添加した試料において、第三のイオンの共添加によって、その発光強度が数十倍になるなど UC 特性が大幅に改善することを示すことができた。また、赤色領域など特定の波長域の発光抑制が可能になるとともに、励起光波長域の短波長側への拡張が可能であることを示すことができた。これらの成果は、太陽光からの効率的な紫外光生成を可能にする新材料開発に対して有益な設計指針になると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 柳橋和輝, 田中義久, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 Gd ₂ SiO ₅ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ のアップコンバージョン特性に対する第三イオンの添加効果 |
| 3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P10-9 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 津田海, 花登瞭, 御澤悠希, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 Sr _{2-x-y} BaxCayZn ₂ Ga ₂ O ₇ : Bi ³⁺ の蛍光特性 |
| 3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P10-10, |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 田村加奈葉, 西井渉, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 赤外光照射下のNa ₅ R ₄ (SiO ₄) ₄ F ₅ (R = Y, Gd): Yb ³⁺ , Er ³⁺ の可視発光特性 |
| 3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会, 16a-PB06-5 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩崎智志, 徐宸星, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 Gd ₂ Zr ₂ O ₇ : Er ³⁺ , Yb ³⁺ のUC特性の温度挙動 |
| 3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会, 16a-PB06-4 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 安岡真理, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 La ₂ ZnTiO ₆ : Nd ³⁺ , Yb ³⁺ , Ho ³⁺ の近赤外光励起時のアップコンバージョン特性 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会, 22a-D316-7 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岡本尚大, 岩崎智志, 田村加奈葉, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 可視光励起によるRE ₂ BaZnO ₅ (RE = Y, La): Pr ³⁺ の紫外発光特性 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 10a-N303-8 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 首藤利来, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 SrLaZnO _{3.5} をホストとした双方向波長変換膜のa-Si太陽電池への応用 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 10a-N303-9 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 細井飛呂, 佐俣博章 |
| 2. 発表標題 Alリン酸塩化合物におけるO-F八面体中のTi ⁴⁺ の発光特性 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 10a-N303-10 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|